Über das

Calcium und seine Legierungen.

Von der K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Josef Metzger

aus Diedesfeld.

Referent: Prof. Dr. W. Muthmann.
Korreferent: Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 1906.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1905 im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich dem Leiter dieses Institutes Herrn Professor Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen.

Außerdem bin ich Herrn Privatdozenten Dr. Hofer, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, zu großem Danke verpflichtet.

Der Verfasser.

Einleitung.

Die erste Feststellung der Tatsache, daß im Kalk ein einfacher metallischer Körper enthalten ist, verdanken wir Humphrey Davy. Davy unterwarf nämlich die Oxyde der alkalischen Erden und so auch den Kalk der Einwirkung des elektrischen Stromes, und die Resultate dieser Untersuchungen setzten ihn in Stand, obige Tatsache aussprechen zu können. Allerdings erhielt er nicht das reine metallische Calcium, sondern eine Quecksilberlegierung, die sich mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung stürmisch zersetzte, unter gleichzeitiger Abscheidung von Calciumhydroxyd und metallischem Quecksilber.

Einen Schritt zur Vervollkommnung der Herstellungsweise der Metalle der alkalischen Erden auf elektrolytischem Wege machte Matthiessen[1], indem er nicht mehr die Oxyde in Anwendung brachte, sondern von den Chloriden dieser Metalle ausging. Dieser Forscher erhielt bei der Elektrolyse von geschmolzenem Calcium- und Strontiumchlorid kleine Metallkügelchen, die eine gelbe Farbe besaßen und die, wie Mathiessen angibt, aus reinem metallischem Calcium bestanden.

Die Versuche von Davy und Matthiessen ganz außer acht lassend, schlugen Lies Bodard und Jobin[2] einen anderen und zwar rein chemischen Weg ein, um das metallische Calcium zu erhalten. Bei der Einwirkung von metallischem Natrium nämlich auf geschmolzenes Calciumjodid erhielten die beiden Autoren metallisches Calcium, d. h. eine Calciumnatriumlegierung, die aber bezüglich ihrer Zusammensetzung bei den einzelnen Versuchen große Verschiedenheiten zeigte.

Sonstadt[3] läßt das metallische Natrium nicht auf Calciumjodid, sondern auf ein Gemenge von Chlorcalcium und Kaliumjodid bei

---

1) Liebigs Ann. d. Chem. 1895. 93. 277.
2) Ann. Chim. Phys. Serie III. 54. 363.
3) Proceedings of the littary and philosophical Society of Manchester 1864. 243.

Rotglut einwirken. Es entsteht bei diesem Prozesse eine Metallmasse von kristallinischer Struktur, die sich aus Calcium, Natrium und Kalium zusammensetzt. Der Gehalt an Calcium des so erhaltenen Produktes übersteigt nie 20 %.

Caron[1] baut seine Versuche auf die von Bodard und Jobin auf und reduziert das Chlorcalcium mittels metallischen Natriums bei Gegenwart von Zink. Er erhält eine Calciumzinklegierung.

Winkler[2] glaubte, durch Reduktion des Kalkes mit Magnesium im Wasserstoffstrome bei Rotglut metallisches Calcium gewinnen zu können. Die Reaktion gelang ihm nicht ganz, aber doch zum größten Teil.

Nach all diesen Versuchen ist es Moissan[3] gelungen, das Calcium in reinem Zustande zu isolieren und seine Eigenschaften festzustellen. Moissan gewinnt das Metall auch nicht direkt, sondern er erhält eine Natriumlegierung, aus welcher das Calciummetall durch verschiedene chemische Operationen in reinem Zustande abgeschieden wird. Dabei greift er auf die Versuche seiner Vorgänger Bodard-Jobin, Sonstadt und Caron zurück, indem er Calciumverbindungen und zwar Chlorcalcium mit metallischem Natrium reduziert.

Moissan gewinnt dabei, wie schon erwähnt, eine Calciumnatriumlegierung oder vielmehr eine Auflösung der beiden Metalle ineinander, welche er dann mit absolutem Alkohol behandelt. Dabei geht das Natrium in Lösung, während das Calcium in kleinen Kriställchen ungelöst zurückbleibt. Moissan gibt nun noch eine weitere Darstellungsweise für metallisches Calcium an und zwar auf elektrolytischem Wege. Er unterwirft geschmolzenes Calciumjodid der Elektrolyse und erhält, indem er als Kathode reines Nickel und als Anode Kohle benutzt, ein geschmolzenes oder kristallisiertes Metall, d. h. er erhält das Calcium entweder in kleinen Kugeln oder Kriställchen, die in der Schmelze verteilt waren.

Zur Herstellung von metallischem Calcium sind also bis jetzt, wie aus den obigen Ausführungen ersichtlich ist, im großen und ganzen zwei Methoden eingeschlagen worden. Einige Forscher haben sich bemüht, das Calciummetall auf rein chemischem Wege, andere wieder auf elektrochemischem zu erhalten. Obwohl nun das erstere Verfahren zuerst von Erfolg gekrönt war, indem Moissan das Calciummetall auf diesem Wege zum erstenmal in reinem Zustand isolierte, hat es doch keine Bedeutung erlangt. Es ist eben

1) C. r. d. l'Acad. des sciences 50. 547.
2) B. d. Chem. Ges. 23. 44 und 120.
3) Bull. Soc. Chim. (III) 21. 871—75.

auf rein chemischem Wege unmöglich, das Calcium anders als durch Zuhilfenahme eines andern Metalles direkt zu gewinnen. Dabei entsteht eine Legierung, aus welcher dann erst durch umständliche und wenig zuverlässige chemische Operationen das Calcium erhalten wird. Ein Produkt, das von dem Reduktionsmetall vollständig frei ist, wird man auf diese Weise wohl kaum gewinnen können. Auch bereitet die Darstellung im großen nach dem Reduktionsverfahren bedeutende Schwierigkeiten, da dasselbe zu langwierig und auch zu kostspielig ist.

Zu größerer Bedeutung und auch zur Einführung in die Technik gelangte das von Mathiessen zum erstenmal in Anwendung gebrachte elektrolytische Verfahren. Die Hauptschwierigkeit, das metallische Calcium durch Elektrolyse zu gewinnen, liegt in seiner Eigenschaft, leichter als die Schmelze zu sein und deshalb an die Oberfläche des schmelzflüssigen Elektrolyten zu steigen, wo es verbrennt oder mit anodisch abgeschiedenem Chlor reagiert. Durch Anwendung geeigneter Apparate ist es nun Borchers und Stockem, in vollkommenerer Weise aber Ruff und Plato gelungen, trotzdem das Calciummetall in verhältnismäßig leichter Weise abzuscheiden. Borchers und Stockem[1] ordnen ihren Apparat so an, daß die am Boden angebrachte Kathode von unten in den Schmelzfluß ragt. Durch Anwendung entsprechend hoher Stromdichte erreichen es auch die beiden Autoren, daß sich das Metall an der Kathode, die aus Nickel oder Eisen besteht, zwar in schwammförmigem, erweichtem, jedoch nicht in geschmolzenem Zustande abscheidet. Das bedingt aber, daß im Metall immer Schmelze eingeschlossen bleibt, und auch durch Auspressen mit einer geeigneten Zange konnten Borchers und Stockem ein nur 90% Calcium enthaltendes Produkt isolieren. Von großer Wichtigkeit ist bei der Elektrolyse das Einhalten der Temperatur. Dieselbe darf nach den Angaben von Borchers und Stockem nicht über den Schmelzpunkt des Calciums hinausgehen, da sich das gebildete Metall sonst in dem Überschuß des geschmolzenen Chlorcalciums auflöst und Calciumsubchlorid bildet. Zur Elektrolyse verwenden Borchers und Stockem außer Chlorcalcium Fluorcalcium und auch Gemenge der beiden Metallsalze.

In etwas anderer Weise verfahren Ruff und Plato[2] bei der elektrolytischen Herstellung von Calciummetall. Während bei den bisherigen Versuchen die Kathode sich unten in der Schmelze befand, bringen Ruff und Plato die Kathode so an, daß dieselbe

---

1) Z. f. Elektrochem. 8. 757.
2) B. d. chem. Ges. 35[3]—3612.

nur die Oberfläche der Schmelze berührt. Die Metallteilchen lagern sich nun bei der Elektrolyse an der Eisenkathode, die beweglich angebracht ist, so daß man sie nach Belieben aus der Schmelze herausziehen oder eintauchen kann, an, schmelzen dort bei entsprechend hoher Stromdichte zu einer Kugel zusammen, die nun beim Herausnehmen der Kathode abfällt, auf der Oberfläche der Schmelze schwimmt und dann leicht mit einer Drahtöse herausgenommen werden kann. Ruff und Plato erhalten auf diese Weise keinen Metallschwamm, sondern vollständig kompakte Metallkugeln, die kein Chlorcalcium eingeschlossen enthalten.

Im großen wird das Calciummetall von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld direkt durch Elektrolyse in Form von unregelmäßig gestalteten Stangen hergestellt und so in den Handel gebracht.

Darstellung des metallischen Calciums.

Um die elektrolytische Darstellung des Calciums kennen zu lernen und Material für die Untersuchungen zu gewinnen, führte ich zuerst eine größere Anzahl von Elektrolysen nach der Anordnung von Ruff und Plato aus. Als Elektrolyt verwendete ich das von beiden Autoren angegebene Gemisch von 100 Teilen Chlorcalcium und 16,5 Teilen Fluorcalcium. Letzteres war ein technisch gewonnenes Präparat. Versuche, die mit einem unreinen, natürlich vorkommenden gemahlenen Flußspat vorgenommen wurden, hatten keinen Erfolg, da die Metallabscheidung durch einen Eisen- und Kieselsäuregehalt verhindert wurde. Das angegebene Gemisch wurde, um es vollständig wasserfrei zu machen, vor dem Gebläse in einer Platinschale zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten zu einem groben Pulver zerstoßen. Bis zur Elektrolyse wurde dann das Material in einer mit einem paraffinierten Stöpsel versehenen Flasche aufbewahrt. Es ist absolut nötig, Feuchtigkeit vollständig fern zu halten, da ein zu großer Wassergehalt die Metallabscheidung bei der Elektrolyse verzögert oder überhaupt unmöglich macht.

Die Elektrolyse wurde in dem großen Wechselstromofen, wie er von Muthmann, Hofer und Weiß[1] beschrieben ist, ausgeführt. Als Anode wurde eine Kohle aus Retortengraphit — gewöhnliche Retortenkohle wird zu stark angegriffen, oft unter Carbidbildung — und als Kathode ein Eisendraht verwendet. Beide Elektroden wurden beweglich an Stativen befestigt. Das Herausziehen und Eintauchen in die Schmelze geschah mittels entsprechender Schrauben-

1) Liebigs Ann. d. Chem. B. 320, 231.

vorrichtungen. Zum Einschmelzen des Gemisches wurde am Anfang Wechselstrom verwendet, welcher zwei Glühstäbchen von 5 mm, die zwischen 16 mm starken Kohlenstäben befestigt waren, zum Glühen erhitzte. Die Stromstärke betrug 80 Amp. und die Spannung 10 Volt. Nachdem der Ofen zur Hälfte mit Schmelze angefüllt war, nahm ich, um das Einschmelzen zu beschleunigen, Gleichstrom zu Hilfe. Indem ich zwischen Anode und Kathode ein Glühstäbchen einführte, dann durch dasselbe einen Gleichstrom von 120 Amp. schickte, gelang es mir in ganz kurzer Zeit genügende Mengen des Elektrolyten einzuschmelzen. Nach dem Entfernen des Glühstäbchens wurde mit der Elektrolyse begonnen. Angewendet wurde zu derselben ein Strom von 120 Amp. und 10 Volt. Zuerst trat — da Wasserstoff eine geringere Zersetzungsspannung als Calcium hat —, infolge des unvermeidlichen Wassergehaltes des Schmelzmaterials, an der Kathode stürmische Wasserstoffentwicklung auf. Nach dem Aufhören derselben erfolgte sehr rasch die Metallabscheidung. Obwohl nach der Anordnung von Ruff und Plato gearbeitet wurde, gelang es infolge der hohen Stromstärke von 120 Amp., das Metall nur in schwammförmigem Zustande zu erhalten. Entfernt wurde die an der Kathode festhaftende erweichte Metallmasse mittels zweier Glühstäbchen. Dieselben wurden in die Schmelze eingetaucht, mit den beiden Enden das abgeschiedene Metall gepackt, herausgenommen, die eingeschlossene Schmelze teilweise herausgepreßt und die so erhaltenen Metallstücke in Petroleum gebracht.

Bei der Anwendung dieser hohen Stromstärke von 120 Amp. geht die Elektrolyse sehr rasch vonstatten. Infolge der damit verbundenen starken Zersetzung des Elektrolyten und dadurch, daß mit den Metallstücken immer ziemlich viel Schmelze mitgenommen wird, sinkt das Niveau des geschmolzenen Elektrolyten sehr rasch. Durch stetiges Nachtragen von kleinen Mengen des Materials könnte man nun veranlassen, daß die Schmelze in dem Ofen immer gleich hoch steht. Dies Verfahren ist jedoch mit großem Nachteil verbunden. Wie schon gesagt, ist ein Wassergehalt des Materials nicht zu vermeiden, wenn es zur Elektrolyse gebracht wird, da es sich dann mit der feuchten Luft in direkter Berührung befindet. Durch konstantes Eintragen von Material hätte man nun immer eine fortwährende Wasserstoffentwicklung an der Kathode, so daß es nie zu einer ruhigen Elektrolyse käme. Besser ist es daher, die Elektrolyse längere Zeit fortzusetzen und dann, wenn das Niveau ziemlich tief gesunken ist, auf einmal größere Mengen von Material einzuschmelzen. Das Einschmelzen erfolgte mit Hilfe eines Lichtbogens, indem die Anode aus dem Elektrolyten herausgezogen

wurde, bis sie nicht mehr netzte, während die Kathode tief eingesenkt war. Bei Wiederaufnahme der Elektrolyse erhält man wieder Wasserstoffentwicklung, nach deren Aufhören die Metallabscheidung beginnt und eine ruhige Elektrolyse einsetzt.

Das auf diese Weise erhaltene Calcium bildet eine spröde metallische Masse von silberweißer Bruch- und Schnittfläche. Sie war aber nicht homogen, sondern enthielt wechselnde Mengen der Schmelze eingeschlossen. Um das Metall von dem anhaftenden Chlorcalcium zu reinigen und kompakte Metallstücke darzustellen, wurde versucht, es einzuschmelzen. Während bei andern Metallen der Reinigungsprozeß sehr leicht auszuführen ist, indem man die unreinen Metallstücke unter dem Schmelzflusse eines geeigneten Metallsalzes zusammenschmilzt, was man z. B. bei Cer unter Chlorbarium sehr leicht bewerkstelligen kann, gelingt dies bei dem Calcium nicht. Infolge seines geringen spezifischen Gewichtes steigt das eingetragene Metall an die Oberfläche des Schmelzflusses und verbrennt dort. Und dann scheitern auch diese Versuche an den energischen Reduktionswirkungen, welche das Calcium auf die geschmolzenen Metallsalze ausübt. Es entstehen dabei immer die entsprechenden Metalle oder Calciumlegierungen.

Ein Teil der an dem Calcium anhaftenden Schmelze wurde, ehe es zum Umschmelzen gebracht wurde, auf mechanischem Wege entfernt. Die Metallstücke, die je nach dem Gehalt an Schmelze mehr oder minder spröde sind, wurden in einem Mörser, soweit dies möglich war, zerstoßen. Die Chlorcalciumschicht an der Oberfläche sowie auch ein Teil der im Innern der Stücke befindlichen Schmelze sprangen auf diese Weise leicht ab. Eine weitere Reinigung des so behandelten Metalles kann man noch mit absolutem Alkohol vornehmen, wobei ein Teil des anhaftenden Chlorcalciums in Lösung geht.

Das Umschmelzen selbst wurde in einer eisernen Bombe, die mit einem einschraubbaren Deckel verschlossen werden konnte, ausgeführt. Erhitzt wurde im Windofen auf Rotglut. Die in der Bombe befindlichen Metallstücke schmolzen zu einem schönen Regulus zusammen, der dann mittels eines Meißels in kleineren Stücken aus der Bombe herausgebracht werden konnte. Die so erhaltenen schönen kompakten Metallstücke enthielten absolut kein Chlorcalcium eingeschlossen und waren von ziemlicher Reinheit. Die Analyse dieses umgeschmolzenen Metalles ergab:

angewandtes Metall	0,09 g,
gefundenes Calcium	0,0895 g,
% Calcium	99,44 %.

An Kieselsäure und Al_2O_3 waren 0,25 % enthalten. Eisen war nicht vorhanden.

Um das Metall leichter aus der Bombe herausbringen zu können, wurde das chlorcalciumhaltige Metall in dem Gemisch aus Chlorcalcium und Fluorcalcium, das zur Elektrolyse verwendet wurde, umgeschmolzen. Der Metallregulus, der dieses Mal auf der Oberfläche der Schmelze saß, sprang bei einigen Meißelhieben glatt ab. Zu vermeiden ist aber bei diesem Versuche eine zu hohe Temperatur. Das Calcium wirkt sonst auf das Chlorid reduzierend ein und bildet Calciumsubchlorid. Dasselbe wurde auch bei einem Versuche in schönen rosenroten Kristallen erhalten. Beim Liegen an der Luft verlieren die Kristalle ihre Farbe und werden weiß. Mit Wasser entwickeln sie stürmisch Wasserstoff unter Abscheidung von Calciumhydrat. Borchers und Stockem erhalten das Calciumsubchlorid, wie schon erwähnt, bei der Elektrolyse des Chlorcalciums oder überhaupt durch Erhitzen von Chlorcalcium mit metallischem Calcium über des letzteren Schmelztemperatur. Um beim Umschmelzen das Festhaften des geschmolzenen Metalles an den Wänden der Bombe gänzlich zu verhindern, wurde versucht, in dieselbe einen Kalktiegel einzubauen. Zu diesem Zwecke wurde das Innere der Bombe mit einem dicken Kalkbrei ausgekleidet und das Ganze, nachdem die aufgetragene Kalkschicht lufttrocken war, im Perrotofen ausgeglüht. Der entstandene Kalktiegel war aber von zu geringer Festigkeit, so daß er bei jedem Umschmelzversuch zerstört wurde.

Um kompaktes, reines Calciummetall bei der Elektrolyse direkt zu gewinnen, wurde die Stromdichte so gewählt, daß das Metall an der Kathode zu einer Kugel zusammenschmolz, welche dann nach den Angaben von Ruff und Plato isoliert wurde. Die Stromstärke betrug 30 Amp. und 15 Volt. Ich erhielt auf diese Weise schöne, vollständig kompakte Metallkugeln ohne Chlorcalciumgehalt bis zu einer Größe von 1 cm Durchmesser.

Eigenschaften des Calciums.

Das so erhaltene Calcium ist auf frischer Schnittfläche von silberweißer Farbe. An der Luft läuft es sehr rasch an und wird gelb. In luftdicht geschlossenen Gefäßen aufbewahrt behält es dagegen ziemlich lange seinen Metallglanz. Das Metall ist sehr zäh, läßt sich aber mit dem Messer schneiden. Ebenso kann man es hämmern und sägen. Schwieriger ist es mit der Feile zu bearbeiten, da dieselbe zu leicht verschmiert.

Die Dichte des Calciums wurde bis jetzt sehr verschieden angegeben. Moissan[1] fand für sein kristallisiertes Calcium das spezifische Gewicht 1,85. Arndt[2] gibt für das Bitterfelder Calcium 1,54 und Setlik[3] 1,58 an. Für unter Chlorkalium umgeschmolzenes Metall findet letzterer 1,56. Bedeutend niedrigere Werte erhielt ich mit meinem umgeschmolzenen Calcium von 99,44 % Gehalt an freiem Metall. Ausgeführt wurden die Bestimmungen unter mehrfach überdestilliertem, vollständig wasserfreiem Petroleum in einem Pyknometer bei 20°.

I. Pyknometer vollständig mit Petroleum gefüllt . 18,9568 g
„ leer . . . . . 10,8735 „
Gewicht des Petroleums . . . . . 8,0833 g
Volumen des Pyknometers bei 20° 10,0224 ccm
Spezifisches Gewicht des Petroleums $s = 0{,}8065$
Pyknometer mit Petroleum teilweise gefüllt . . 14,6489 g
„ „ „ „ „ und Ca 14,7864 „
Gewicht des Ca . . . . . 0,1375 g
Pyknometer vollständig gefültt mit Ca . . . 19,0164 g
Spez. Gew. des Ca

$$S = \frac{0{,}1375 \cdot 0{,}8065}{18{,}9568 + 0{,}1375 - 19{,}0164} = 1{,}4235$$

II. Pyknometer mit Petroleum gefüllt . . . . . 18,9752 g
„ „ leer . . . . . 10,8734 „
Gewicht des Petroleums . . . . . 8,1018 g

$$s = \frac{8{,}1018}{10{,}0224} = 0{,}8084$$

Pyknometer mit Petroleum teilweise gefüllt . . 13,6635 g
„ „ „ „ „ und Ca 13,7836 „
Gewicht des Ca . . . . . 0,1201 g
Pyknometer m. Petroleum vollständig gefüllt und Ca 19,0263 g

$$S = \frac{0{,}1201 \cdot 0{,}8084}{18{,}9752 + 0{,}1201 - 19{,}0236} = 1{,}40709$$

Der Mittelwert wäre dann 1,4153.

Mit Wasser zersetzt sich das metallische Calcium unter Wasserstoffentwicklung unter gleichzeitiger Bildung von Calciumhydroxyd, das sich als weißer Niederschlag abscheidet. Mit Salzsäure, Sal-

1) Bull. Soc. Chim. (III) 21, 897—903.
2) B. d. Chem. Ges. 37. 4733—38.
3) Chem. Ztg. 29. 218—19.

petersäure und Essigsäure geht die Zersetzung sehr stürmisch vor sich. An der Luft verbrennt das Calcium beim Entzünden mit dem Bunsenbrenner mit helleuchtender Flamme zu Oxyd und Nitrid. Das metallische Calcium besitzt Lösungen wie Metallsalzen gegenüber ein großes Reduktionsvermögen. So wird Kaliumpermanganatlösung, wenn sie mit metallischem Calcium in Berührung gebracht wird, vollständig reduziert. Setlik[1] behauptet allerdings, daß dabei keine Reduktion stattfinde. Es läßt sich dieselbe aber leicht bewerkstelligen, wenn man die Einwirkung längere Zeit fortgehen läßt. Eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, die ich mit Calciumspänen in einem Literkolben in Berührung brachte, war nach sechsstündigem Stehen vollständig farblos geworden. Ebenso wird Nitrobenzol reduziert, und zwar entsteht in saurer Lösung Anilin. Von den Reduktionen der geschmolzenen Metallsalze sei hier nur die des Chlormagnesiums erwähnt. Die Reduktion, welche hier sehr rasch erfolgt, liefert vollständig calciumfreies reines Magnesium. Ausführen läßt sich die Reaktion sehr gut im Eisen- oder Nickeltiegel, wie später beschrieben wird.

Bestimmung der Verbrennungswärme des Calciums.

Die Bestimmungen der Verbrennungswärme des Calciums wurden mit Bitterfelder Metall, das mir von Herrn Prof. Muthmann in der liebenswürdigsten Weise in größeren Mengen zur Verfügung gestellt wurde, ausgeführt. In Anwendung kam das Metall in Form von feinen Spänen, die von einer möglichst gereinigten Stange abgedreht wurden. Die einzelnen Bestimmungen erfolgten in der kalorimetrischen Bombe von Mahler und ergaben die aus der Tabelle ersichtlichen Werte.

Angewandtes Metall	Gesamttemperaturerhöhung mit Korrektur	Verbrennungswärme pro 1 g Metall	Verbrennungswärme pro 1 Grammatom
g	Grad	cal.	cal.
0,3014	0,437	4096,50	
0,3935	0,541	3905,50	
0,5297	0,735	3965,80	
0,4540	0,5958	3737,20	160 194,40
0,4170	0,591	4036,45	
0,4132	0,5565	3830,95	
0,3955	0,5547	3986,64	
0,5672	0,7805	3938,28	

1) Chem. Ztg. 29. 218—19.

Der mittlere Wert für die Verbrennungswärme pro 1 g wäre dann, wenn die beiden sehr niedrigen Werte von 3737,20 cal. und 3830,95 cal. ausgeschaltet werden, 4004,86 cal. und pro Grammatom 160 194,40 cal.

Die sehr starken Differenzen zwischen den einzelnen Werten lassen sich nur auf eine sehr ungleichmäßige Zusammensetzung des angewandten Materials zurückführen. Die Calciumstangen enthalten im Innern kleine Höhlungen, die mit Chlorcalcium, von der Elektrolyse herrührend, ausgefüllt sind. Auf diese Weise ist das ganze Metall mit Schmelze durchsetzt, und zwar ist der Chlorcalciumgehalt an verschiedenen Stellen sehr ungleichmäßig. Man kann dies sehr deutlich wahrnehmen, wenn die Stange im Querschnitt abgedreht wird. Die frisch abgedrehte Metallfläche behält an der Luft einige Zeit ihren Glanz. Auf der Fläche selbst aber zeigen sich sehr rasch dunkle Punkte, die von den mit Chlorcalcium gefüllten Höhlungen herrühren. Dreht man nun, um diese Erscheinung an verschiedenen Stellen der Metallstange beobachten zu können, einige weitere Querschnitte ab, so wird man sehr leicht wahrnehmen, daß auf den einzelnen Flächen die dunklen Punkte mehr oder minder dicht beisammen stehen. Damit ist aber auch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung an den einzelnen Stellen des Metalles bedingt. Der Gehalt an Chlorcalcium wechselt und somit auch der Gehalt an freiem Calciummetall, welcher allein bei der Bestimmung der Verbrennungswärme in Betracht kommt. Um diese augenscheinliche Tatsache zu bestätigen, führte ich mehrere Chlorbestimmungen von dem verwendeten Metall aus und erhielt folgende Zahlen:

Angewandtes Metall	Gefundenes Chlor	% Cl.
0,6287 g	0,0066 g	1,04 %
0,3620 „	0,0034 „	0,94 „
0,2542 „	0,0014 „	0,55 „
0,2954 „	0,0036 „	1,22 „

Die für die Verbrennungswärme erhaltenen Werte stellen also Minimalzahlen dar, die je nach dem Gehalt an Chlorcalcium größer oder kleiner werden.

Das Calcium brannte bei diesen Versuchen sehr ruhig im Sauerstoff ab; bei keiner Bestimmung wurden verbrennende Teilchen des Metalles in das Innere der Bombe geschleudert. Das in dem Chamotteschälchen entstandene Oxyd war entweder zu einer vollkommen durchsichtigen glasartigen Masse zusammengeschmolzen oder es war nur gesintert oder teilweise geschmolzen und dann gar

nicht oder nur sehr wenig durchsichtig. Auch diese Erscheinung hängt wieder von der unregelmäßigen chemischen Zusammensetzung des Metalles ab. Vollständig geschmolzenes Oxyd wurde nur bei solchen Bestimmungen erhalten, welche die niedrigsten Verbrennungswärmen lieferten. Die höchsten Werte dagegen ergaben aber immer nur ein gesintertes Produkt. Mit dem größeren Gehalt an Chlorcalcium ist also außer der niedrigen Verbrennungswärme eine leichtere Schmelzbarkeit des entstandenen Oxydes verbunden.

Ausgeführt wurden die Bestimmungen in einem abgeschlossenen Kellerraum, dessen Temperatur meist vollständig konstant oder nur ganz kleinen Schwankungen unterworfen war. Infolge der in dem Keller herrschenden Dunkelheit war es nötig, die mit dem Fernrohr gemachten Temperaturablesungen bei einer künstlichen Beleuchtung zu bewerkstelligen. Dabei mußte aber dafür gesorgt werden, daß die von dem Beleuchtungskörper ausgehenden Wärmestrahlen auf die Temperatur des Kellerraums gebracht wurden, damit sie so die Resultate nicht beeinflussen konnten. Es wurde dies sehr leicht durch eine Glühbirne mit Wasserkühlung zustande gebracht. Die Anordnung der Lampe wurde folgendermaßen gewählt: Eine kerzenförmige Glühbirne von ca. 10 cm Länge und 2 cm Durchmesser wurde mittels eines Kautschukschlauches an einer entsprechend weiten Glasröhre, durch welche zugleich die Zuleitungsdrähte geführt waren, befestigt. Über die Glühlampe wurde nun ein oben geschlossenes Glasrohr — es wird hierzu am besten ein weites, kurzes Reagensrohr verwendet — gestülpt und mit Hilfe eines zweiten Kautschukschlauches ebenfalls an dem Glasrohr befestigt. Es ist dies nötig, damit die Birne nicht direkt von dem Kühlwasser umflossen wird, sondern sich in einem abgeschlossenen, zu kühlenden Luftraum befindet. Das Ganze wurde in ein entsprechend weites Kühlrohr mit Wasserzu- und Abfluß eingebaut. Durch den oberen Stöpsel, durch welchen zugleich die Wasserableitung ging, wurde noch ein Thermometer zum Messen der Kühlwassertemperatur gesteckt. Durch entsprechend rasches oder langsames Durchleiten des Wassers konnte nun die Temperatur in der direkten Umgebung der Lampe leicht auf die des Kellerraums gebracht werden, so daß absolut keine Fehler in den Ablesungen an dem Versuchsthermometer erfolgen konnten. Es war bei fast allen Vorversuchen, die bei den Bestimmungen ausgeführt wurden, die Temperatur vollständig konstant.

In dem nächstfolgenden Teile der Arbeit soll über einige chemische Eigenschaften des Calciums Aufschluß gegeben werden. Es wurde hauptsächlich studiert:

1. die Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff auf metallisches Calcium;
2. die Reduktionswirkungen des Calciums auf die Chloride der Alkalien und der alkalischen Erden und weiter die dabei gewonnenen Legierungen;
3. die direkte Herstellung der Alkalimetallegierungen;
4. die Reduktionswirkungen auf einige andere Verbindungen.

Über die Einwirkung des Wasserstoffes auf metallisches Calcium.

Moissan[1] erhielt beim Behandeln seines kristallisierten Calciums im Wasserstoffstrome bei Rotglut eine Verbindung, der die Formel CaH_2 zukommt und somit ein Calciumhydrür darstellt. Er beschreibt dasselbe als ein weißes Pulver, das sich mit Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Auf einem andern Wege stellte Gautier[2] das Calciumhydrür sowie auch die Wasserstoffverbindungen des Bariums und Strontiums dar. Er läßt auf die Cadmiumlegierungen der angegebenen alkalischen Erden Wasserstoff bei höherer Temperatur einwirken und erhält auf diese Weise die Hydrüre dieser Metalle.

Um die Einwirkung des Wasserstoffes auf das metallische Calcium studieren zu können, wurde folgende Versuchsanordnung gebraucht.

Der in einem großen Wasserstoffapparat aus reinem Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff wurde zur Reinigung nacheinander durch alkalische Permanganatlösung, durch ammoniakalische Silbernitratlösung und zum Schlusse durch alkalische Pyrogallollösung geschickt. An diese Reinigungsapparate wurden noch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Rohr mit Phosphorpentoxyd zum Trocknen des Gases angeschlossen. Das Calcium selbst wurde in einem Kupferschiffchen — in einem Porzellanschiffchen wäre die Silicidbildung zu stark — in eine Verbrennungsröhre gebracht, an deren Ende noch ein großer Rundkolben, als Gasreservoir dienend, mit der Mündung nach unten angeschlossen war. Die Temperaturen wurden mit einem Le Chatelierschen Pyro-

---

1) Bull. Soc. Chim. Paris (III) 21. 876—81.
2) C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1108—11.

meter gemessen. Zu diesem Zwecke wurden die Drähte in die Röhre gebracht, jedoch so, daß sie sich nicht berühren und Kurzschluß erzeugen konnten. Die Lötstelle befand sich dabei direkt am Schiffchen, so daß die abgelesene Temperatur der des erhitzten Metalles entspricht. Bei Versuchen unter 300° wurden die Temperaturen mit einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer gemessen, welches so in die Verbrennungsröhre gesteckt war, daß sich die Quecksilberkugel direkt am Schiffchen befand. Das Metall selbst wurde in Form ganz feiner Späne oder in Form von Pulver, das durch Abschaben einer blanken Metallfläche mit den Zähnen einer feinen Metallsäge hergestellt wurde, verwendet. Nur auf diese Weise ließ sich eine größere Menge feines Pulver erhalten. Eine Feile konnte nicht verwendet werden, da dieselbe zu rasch und zu stark verschmierte.

Die ersten Versuche waren dahin gerichtet, das Calciumhydrür, wie es Moissan beschreibt, in reiner Form zu gewinnen. Es wurden zu diesem Zwecke die im Kupferschiffchen befindlichen Calciumspäne auf Rotglut erhitzt und bei ca. 800° die Temperatur 1 h lang konstant erhalten. Eine Vereinigung der beiden Elemente unter Feuererscheinung, wie sie Moissan angibt, konnte nicht wahrgenommen werden. Das Metall aber selbst war nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome stark verändert, indem es größtenteils in eine weiße Substanz übergegangen war. Beim Erhitzen im trockenen Reagensrohr gab das erhaltene Produkt den aufgenommenen Wasserstoff unter starken Explosionen wieder ab. Auch im Verhalten gegen Wasser zeigte sich das Reaktionsprodukt von dem angewandten Calcium verschieden. Während sich Calcium mit Wasser nur langsam zersetzt, reagiert das im Wasserstoff behandelte Metall unter sehr stürmischer Wasserstoffentwicklung. Um die Wasserstoffaufnahme quantitativ festzustellen, wiederholte ich den Versuch und erhielt folgende Resultate:

angewandtes Calcium . . .	0,5471 g,
Wasserstoffaufnahme	0,0208 „
% H	3,80 %.

Der Formel CaH_2 entsprechend sollten 0,5471 g 0,0273 g Wasserstoff aufnehmen. Es besteht hier also ein Defizit an Wasserstoff.

Bei einem weiteren Versuche wurde die Erhitzungsdauer bei 800° auf $1\frac{1}{2}$ Stunde ausgedehnt und zum Schlusse, um die Temperatur zu erhöhen, einige Zeit auf dem Gebläse erhitzt. Auch bei diesem Versuche fand die von Moissan beobachtete Feuererschei-

nung nicht statt; ebenso war das Metall nur unvollständig in Hydrür umgewandelt. Scheinbar ist die Form der Späne für die Wasserstoffaufnahme nicht besonders geeignet, deshalb wurde das Metall für die weiteren Versuche in Pulverform verwendet. Der letzte Versuch wurde dann mit Calciumpulver wiederholt und die Wasserstoffaufnahme gemessen. Obwohl sie in diesem Falle etwas größer war, als vorher angegeben, erreichte sie doch nicht die der Formel CaH_2 entsprechende theoretische Menge von 4,75 %.

Angewandtes Calcium . . .	0,6562 g,
aufgenommener Wasserstoff .	0,0271 „
% Wasserstoff	4,12 %.

Dieses Defizit an Wasserstoff wird wohl auf die Unreinheit des Metalles — es wurde Bitterfelder Calcium verwendet — zurückzuführen sein. Die wechselnden Mengen des eingeschlossenen Chlorcalciums bewirken jedenfalls, daß die Werte für die Wasserstoffzunahmen bei den einzelnen Versuehen sehr stark differieren. Je nach dem Gehalte an Chlorcalcium wird das Defizit an Wasserstoff größer oder kleiner sein, da sich ja nur das freie Calciummetall und nicht das Chlorcalcium an der Reaktion beteiligt. Setlik[1], der seine Versuche ebenfalls mit Bitterfelder Metall ausgeführt hat, erhält zwar größere Werte an aufgenommenem Wasserstoff, als die oben angegebenen, kann aber eine konstante Gewichtszunahme nicht erreichen. Seine Zahlen auf die theoretischen Mengen bezogen differieren untereinander ziemlich stark. Er glaubt nun, daß diese Erscheinung darin ihren Grund hat, daß das gebildete Calciumhydrür an seiner Oberfläche Wasserstoff kondensiert, der dann bei höherer Temperatur wieder abgegeben wird. Gautier[2] konnte diese Eigenschaft wohl bei Baryum- oder Strontiumhydrür, aber nicht bei Calciumhydrür konstatieren. Ebenso gibt Moissan[3] an, daß das Calciumhydrür bis 600° nicht dissoziiert und auch beim Schmelzfluß des böhmischen Glases sich weder zersetzt, noch Wasserstoff verdichtet. Das Erhitzen des Calciums führt Setlik in einem Porzellanschiffchen aus; dadurch sind aber Fehler unvermeidlich, da bei Rotglut sehr starke Silicidbildung eintritt.

Die Wasserstoffaufnahme geht bei hohen Temperaturen sehr rasch vonstatten. Bei 800°, 700° und 600° konnten schon nach viertelstündiger Einwirkung größere Wasserstoffmengen im Metall

1) Chem. Ztg. 1905. 218—19.
2) C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1108—11.
3) Bull. Soc. Chim. (III) 21. 876—81.

nachgewiesen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, jedenfalls aber nur bis zu einem gewissen Grade. Es war leider nicht möglich, die Versuche noch bei höheren Temperaturen auszuführen, um konstatieren zu können, ob Dissoziation des gebildeten Hydrürs erfolgt; dagegen gelang es nachzuweisen, daß das Calcium bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Wasserstoff absorbiert. Nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit selbstverständlich bei diesen Temperaturen eine sehr geringe. So wurde bei 180° bei $^1/_2$stündigem Erhitzen fast gar kein Wasserstoff aufgenommen. Das Metall war fast ganz unverändert und hatte zum größten Teil seinen Metallglanz bewahrt. Beim Verlängern der Einwirkungsdauer von $^1/_2{}^h$ auf 2^h bei derselben Temperatur war dagegen das Calcium vollständig mit einer weißen Schicht von Hydrür bedeckt. Das erhaltene Produkt gab beim Erhitzen im trocknen Reagensrohr größere Mengen von Wasserstoff unter Explosionen ab und zersetzte sich auch beim Berühren mit Wasser sehr stürmisch. Derselbe Versuch wurde nun vergleichsweise bei 150° wiederholt. Bei gleich langer Dauer der Einwirkung war aber hier die Reaktion in viel geringerem Maße erfolgt. Das Metall hatte sich wohl teilweise mit einer weißen Hydrürschicht bedeckt, die größere Menge aber hatte keinen Wasserstoff aufgenommen und ihren Metallglanz vollständig behalten. Um eine untere Grenztemperatur zu erhalten, wurde die Einwirkung bei 100° bewerkstelligt. Bei einem ersten Versuch wurde 2 Stunden lang erhitzt, aber ohne Erfolg. Das Metall verhielt sich im Wasserstoffstrom vollständig indifferent und befand sich nach dem Versuche in demselben Zustande im Schiffchen als vorher. Eine Reaktion auf Wasserstoff wurde nicht erhalten. Deutlich dagegen konnte die Hydrürbildung bei derselben Temperatur nach $4^1/_2$stündiger Einwirkung wahrgenommen werden. Die feinen Kanten der angewandten Metallspäne hatten sich deutlich sichtbar mit einer weißen Schicht von Calciumwasserstoff bedeckt. Auch zeigten beim Erhitzen des erhaltenen Produktes im trockenen Reagensrohr schwache Detonationen die Anwesenheit von Wasserstoff an.

Die letzten Versuche wurden qualitativ ausgeführt, da infolge der sehr geringen Gewichtszunahmen bei diesen niedrigen Temperaturen doch keine genauen Resultate zu erwarten waren. Bei Anwendung von sehr feinen Calciumspänen konnte leicht beobachtet werden, in welchem Verhältnisse bei den einzelnen Reaktionen Wasserstoff gebunden wurde. Calciumpulver läßt dies nicht zu, da ein Unterschied zwischen verändertem und unverändertem Metall schwer zu machen ist.

Über die Einwirkung des Stickstoffes auf metallisches Calcium.

Die ersten Versuche dieser Art hat Moissan[1] analog den Versuchen mit Wasserstoff mit seinem kristallisierten Calcium ausgeführt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Absorption des Stickstoffes durch das Calcium statt. In einer Stickstoffatmosphäre erleidet dasselbe keinerlei Veränderungen seines Aussehens. Bei langsamem Steigen aber der Temperatur erhält Moissan ein bronzegelbes Produkt, das bei steter Temperaturerhöhung immer dunkler wird und dann endlich bei Rotglut im Stickstoffstrom verbrennt. Es resultiert dann eine bronzefarbene Substanz, die, wenn der Stickstoff nicht ganz rein ist, hellere Farben, die bis ins Gelbe gehen, aufweist. Bei hoher Temperatur, und zwar bei 1200° hergestellt, bildet das Calciumnitrid kleine gelbbraune Kristalle. Mit Wasser wird es unter Bildung von Ammoniak zersetzt.

Gautier[2] erhält das Calciumnitrid analog dem Hydrür, indem er eine Cadmiumlegierung des Calciums im Stickstoffstrom erhitzt.

J. Férée[3] stellt das Nitrid auf ähnliche Weise dar. Er verwendet aber dazu ein Amalgam.

Auch ich führte einige Versuche über die Bildung des Nitrides durch Einwirkung des Stickstoffs auf Calcium aus. Der zu diesen Versuchen nötige Stickstoff wurde hergestellt, indem ich in eine heiße Lösung von gleichen Teilen Kaliumbichromat und Ammoniumnitrat eine gesättigte Lösung von Natriumnitrit eintropfen ließ. Das so erhaltene Rohgas wurde in einem Gasometer aufgefangen und einer Reinigung unterworfen. Zum Entfernen des immer beigemengten Stickoxydes wurde das Gas durch eine Verbrennungsröhre geleitet, die zur einen Hälfte mit Kupferspiralen und zur andern Hälfte mit zerschnittenem Eisendraht gefüllt war. Eisen auf Rotglut erhitzt zersetzt, wie bekannt, das Stickoxyd. Zum Trocknen des Stickstoffes wurden der Verbrennungsröhre einige mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen vorgeschaltet. An das Ende der Verbrennungsröhre schloß sich ein mit Ätzkali gefülltes Rohr zum Entfernen von etwa gebildeter Kohlensäure, sowie ein großer verkehrt aufgehängter Rundkolben, der als Stickstoffreservoir diente. Die Temperatur wurde wieder mit dem Le Chatelierschen Pyrometer gemessen.

---

1) Bull. Soc. Chim. (III) 21. 881—885.
2) C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1108—11.
3) Ibid. 127. 618—20.

Zuerst wurden auch hier wieder Versuche bei hoher Temperatur ausgeführt, um alles angewandte Calcium an Stickstoff zu binden. Zu diesem Zwecke wurde das Metallpulver auf 800° erhitzt und dann diese Temperatur $1^1/_2$ Stunden konstant erhalten. Bei ca. 350° verliert das Metall seinen Glanz und nimmt eine bläulichschwarze Färbung an. Eine Vereinigung von Calcium und Stickstoff unter Feuererscheinung, wie sie Moissan angibt, konnte nicht beobachtet werden. Das Verbrennen des Calciums im Stickstoffstrom ist von der Art des Erhitzens anscheinend unabhängig; denn sowohl bei langsamem als bei raschem Steigen der Temperatur auf Rotglut erfolgte keine Feuererscheinung. Dasselbe wurde früher schon bei Wasserstoff wahrgenommen. Der obige Versuch wurde wiederholt und, um die Temperatur zu erhöhen, noch längere Zeit mit dem Gebläse erhitzt. Eine quantitative Reaktion fand auch hier nicht statt; die aufgenommene Menge des Stickstoffes war nicht der Theorie, d. h. der von Moissan angegebenen Formel Ca_3N_2 entsprechend, sondern bedeutend geringer. So sollten 0,6495 g, um Calciumnitrid zu bilden, 0,1515 g Stickstoff aufnehmen. Gebunden wurden aber nur 0,0839 g Stickstoff bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 800°. Ein anderer Versuch, bei welchem noch mit dem Gebläse erhitzt wurde, ergab ein besseres Resultat. Hier wurden von 0,7008 g Calcium 0,1305 g Stickstoff aufgenommen. Der Formel entsprechend sollten es 0,1635 g sein. Ein reines Nitrid wurde also nie erhalten, sondern es bestand immer ein Defizit an Stickstoff. Jedenfalls ist diese Erscheinung auch hier auf die schon bei den Versuchen mit Wasserstoff erwähnten Gründe zurückzuführen. Die Wahrnehmungen, welche beim Behandeln einer Natriumlegierung im Wasserstoff- und Stickstoffstrome späterhin gemacht wurden, lassen den Gedanken aufkommen, daß die stärkere Reaktionsfähigkeit des Moissanschen kristallisierten Calciums durch einen geringen Gehalt an Natrium bedingt ist. Erhalten wurde bei all den Versuchen ein braunschwarzes Pulver, das an der Luft sehr stark nach Ammoniak riecht. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Ammoniak und Calciumhydroxyd, ebenso mit Kalilauge, wobei das Ammoniak entweicht.

Bedeutend langsamer geht die Aufnahme des Stickstoffes bei niedriger Temperatur vor sich. Wir haben hier dieselbe Erscheinung wie bei der Einwirkung des Wasserstoffes auf Calcium. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit dem Sinken der Temperatur kleiner. Es ist also, um bei niedriger Temperatur Absorption zu erhalten, eine größere Reaktionsdauer nötig. Während bei 800° nach viertelstündigem Erhitzen größere Mengen Stickstoff im Calcium nach-

gewiesen werden konnten, war dies bei 500° erst nach fast einstündigem Erhitzen der Fall. Bei noch niedrigerer Temperatur wird der Stickstoff noch langsamer gebunden. Stickstoffaufnahme wurde bei 350° erst nach $2^1/_2$stündiger Einwirkung konstatiert. Die Menge des Stickstoffes war allerdings sehr gering. Dieselbe betrug bei 0,7729 g Calcium 0,0019 g. Um bei diesen Wägungen Fehler möglichst zu vermeiden, wurde sehr sorgfältig gearbeitet. Das im Rohre befindliche Schiffchen wurde nach dem Erkalten sehr rasch in ein vorher gewogenes Wägeglas gebracht, dieses luftdicht verschlossen und dann sofort zusammen mit dem Schiffchen gewogen. Ein größerer Teil des Metalles hatte bei dem letzten Versuche eine blauschwarze Färbung angenommen, während ein anderer Teil unverändert blieb und seinen Metallglanz bewahrte. Das ganze Produkt roch, aber allerdings sehr schwach, nach Ammoniak. Die Stickstoffaufnahme beginnt also ungefähr bei 350°, bei welcher Temperatur auch das Anlaufen des Calciums erfolgt.

Über die Reduktion der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden mit Calcium.

Infolge seiner hohen Verbrennungswärme muß das Calcium besonders geeignet sein, Metallverbindungen zu reduzieren und die Metalle aus denselben frei zu machen. Um einen Überblick über die Verbrennungswärme der wichtigsten hier in Betracht kommenden Elemente und einen Vergleich mit Calcium zu erhalten, diene die von Matignon[1] aufgestellte Tabelle:

	Verbrennungswärme pro Grammatom
Mg	145,5 Cal.
Li	145,0 „
Ca	145,0 „
Sr	131,2 „
Al	131,2 „
Na	100,9 „
K	98,2 „
Rb	95,5 „
Si	90,9 „
Mn	90,0 „

1) Le Moniteur Scientif. 1900. 702. 353.

	Verbrennungswärme pro Grammatom
Zn	84,8 Cal.
P	73,1 „
Sn	70,7 „
C (zu CO)	68,2 „
usw.	usw.

Hinzuzufügen wären dann noch die von Guntz und Basset[1] gefundene Verbrennungswärme des Calciums von 151,90 Cal. und die von mir bestimmte im Werte von 160,19 Cal.

Diese Zahlen stellen die Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde dar und kämen dann eigentlich, wenn es sich um Zersetzungen, in diesem Falle um Reduktionen handelt, auch nur für die Oxyde in Betracht. Der Reduktion dieser letzteren mit Calcium würden aber bedeutende praktische Schwierigkeiten gegenüberstehen. Es ist dies hauptsächlich die Schwerschmelzbarkeit oder Unschmelzbarkeit des bei der Reaktion entstehenden Calciumoxydes. Dieselbe hat nämlich zur Folge, daß sich die bei der Reduktion gebildeten Metalle nicht in Form von Reguli, sondern pulverförmig abscheiden. Es ist nun anzunehmen, daß größtenteils bei der Bildung der Chloride hinsichtlich des kalorimetrischen Effektes relativ dieselben Unterschiede bestehen wie bei der Oxydbildung. Die oben für die Oxyde angegebene Tabelle wird sich dann wohl auch auf die Chloride anwenden lassen. Das bei der Reduktion der Chloride, es kämen hier die der Alkalien und alkalischen Erden in Betracht, entstehende Chlorcalcium ist sehr leicht schmelzbar, wodurch die Bildung größerer Metallklumpen begünstigt ist.

Einige Reduktionsversuche nach dem Goldschmidtschen Verfahren hat Beckmann[2] ausgeführt und erhielt aus Oxyden und Sulfiden, wie CuO, PbO, CuS, die Metalle.

Reduktionsversuche der Chloride, der Alkalien und alkalischen Erden nach dem Goldschmidtschen Verfahren sind aus begreiflichen Gründen unmöglich. Diese Reaktionen können natürlich nur in geschlossenen Gefäßen erfolgen. Bei meinen Versuchen verwendete ich eine eiserne Bombe mit einem einschraubbaren Deckel, der mit einem in das Innere der Bombe eingepaßten Konus versehen war. Ein bloßes Verschließen der Bombe genügt aber nicht, da die entstehenden Metalldämpfe durch das Gewinde entweichen, so daß auf diese Weise kein Metall gewonnen werden kann. Ziemliche Schwierigkeiten machte es, ein entsprechendes Dichtungsmittel zu

1) C. r. d. l'Acad. des sciences 1905. 140. 836—64.
2) B. d. Chem. Ges. 1905. 38. 904—6.

finden. Die Anwendung von Metallringen als Einlage zwischen Deckel und Bombe, wie Blei und Kupfer, sind unmöglich wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit. Ebenso ist eine Einlage von Asbest ohne Erfolg wegen der mit der Kieselsäure unvermeidlichen Silicidbildung. Am besten wird Graphit, der mit Maschinenöl zu einem dicken Brei angerührt wird, benutzt. Das Dichten mit demselben hat aber sehr vorsichtig zu geschehen. Vor allem ist darauf zu achten, daß während des Versuches kein Graphit in das Innere der Bombe fällt, da sonst Carbidbildung eintritt. Es ist dies aber leicht zu vermeiden, wenn man den Überschuß des auf die Gewinde aufgetragenen Graphites durch häufiges Eindrehen des Deckels beseitigt. Selbstverständlich wird man den während dieser Manipulationen hineingefallenen Graphit vor dem Füllen derselben sorgfältig entfernen.

Im kleinen kann man Reduktionsversuche in einem Eisen- oder Nickeltiegel ausführen. Das Metallsalz wird zuerst eingeschmolzen, das Calcium eingetragen und dann die Oberfläche der Schmelze mit einer Schicht von frisch ausgeglühtem Kalk bedeckt, um die Verbrennung des Calciums zu verhindern. Ich erhielt auf diese Weise Legierungen der Alkalien und alkalischen Erden, von denen auch einige quantitativ untersucht werden konnten.

Reduktion von Chlornatrium.

Entwässertes Chlornatrium wurde mit Calciumspänen innig gemengt und in die Bombe gefüllt. Die Mengenverhältnisse waren entweder äquivalente oder auch so gewählt, daß sich das Chlornatrium im Überschuß befand. Das Erhitzen erfolgte im Perrotofen. Die Temperatur wurde, so weit dies möglich war, mit dem Le Chatelierschen Pyrometer gemessen. Genaue Angaben können aber nicht erhalten werden, da die Erhitzung der Bombe zu unregelmäßig ist.

Ich führte nun eine Reihe von Versuchen aus, indem ich die Einwirkungsdauer variierte. So wurden zuerst 20 g Calcium mit 80 g Chlornatrium erhitzt und, nachdem Rotglut erreicht war, das Erhitzen noch 1 Stunde fortgesetzt. Die Temperatur war ungefähr 950°. Nach dem Erkalten fand sich auf der Schmelze eine silberweiße weiche Metallmasse, die sich leicht mit dem Messer schneiden ließ und deshalb ohne Schwierigkeiten aus der Bombe entfernt werden konnte. Mit Wasser reagiert sie sehr stürmisch, ohne daß sich jedoch der entstandene Wasserstoff entzündet. Zur Analyse

wurde das Produkt unter Petroleum abgewogen. Die Zusammensetzung der Metallmasse war folgende:

angewandtes Metall	0,1505 g,
gefundenes Calcium	0,00128 g,
„ Natrium	0,1484 g,
% Ca . . .	0,85 %,
„ Na . . .	98,61 „
	99,46 %.

Ein weiterer auf dieselbe Art ausgeführter Versuch lieferte bei zweistündigem Erhitzen und bei einer Temperatur von ca. 920° ein Produkt, bei dessen Analyse ich folgende Zahlen erhielt:

angewandtes Metall	0,1393 g,
gefundenes Ca	0,00183 g,
„ Na	0,1367 g,
% Ca . . .	1,31 %,
„ Na . . .	98,13 „
	99,44 %.

Der letzte Versuch erfolgte bei ca. 900°. Die Einwirkungsdauer betrug $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Analyse der erhaltenen Legierung ergab:

angewandtes Metall	0,0855 g,
gefundenes Calcium	0,00136 g,
„ Natrium	0,0835 g,
% Ca . . .	1,59 %,
„ Na . . .	97,66 „
	99,25 %.

Einige Versuche wurden auch ohne Dichtungsmittel ausgeführt. Eine quantitative Analyse war hier nicht möglich, da die Bombe nicht genügend schloß und die zurückbleibenden kleinen Metallmengen nur eine qualitative Reaktion gestatteten. Diese ergab bei allen Proben geringe Mengen von Calcium, und zwar sowohl bei den Versuchen, die mit äquivalenten Mengen Calcium und Chlornatrium ausgeführt wurden, als auch bei jenen, bei welchen ein Überschuß von Chlornatrium verwendet wurde.

Das Ergebnis der Versuche ist also folgendes: Chlornatrium wird von Calcium bei Rotglut reduziert, das reine Alkalimetall aber auf diese Weise abzuscheiden gelingt nicht. Es entstehen immer Natriumcalciumlegierungen, deren Zusammensetzungen von der Temperatur und der Reaktionsdauer abhängig sein werden. Bei einzelnen Versuchen, welche bei derselben Temperatur und derselben Dauer der Einwirkungen ausgeführt werden, muß also immer

eine Legierung von konstanter Zusammensetzung erhalten werden. Allerdings müßten dann beim Abkühlen auch dieselben Verhältnisse gewählt werden; denn ein langsames und rasches Erkalten hätten jedenfalls wieder ein verschiedenes Produkt zur Folge, da sich der bei Rotglut entstandene Gleichgewichtszustand entsprechend verändern wird. Leider war es mir nicht möglich, die Temperatur genau zu messen, so daß ich darauf verzichten mußte, die eintretenden Gleichgewichte festzustellen.

Reduktion von Chlorkalium.

Die Reduktion von Chlorkalium geht nicht so leicht vonstatten wie die des Chlornatriums. Es ist vor allem eine höhere Temperatur nötig, als der Perrotofen sie ergibt. Dies zeigte ein Versuch, bei welchem ein Gemenge von Chlorcalciumspänen und entwässertem Chlorkalium im Perrotofen auf ca. 900° 1 Stunde lang erhitzt wurde. Nach dem Erkalten fand sich auf der Schmelze ein Metallregulus, der sehr fest an den Wänden der Bombe saß und herausgemeißelt werden mußte. Die qualitative Untersuchung ergab wohl die Anwesenheit von Calcium, aber keine Kaliumreaktion. Eine Einwirkung des Calciums auf das Chlorkalium war also nicht erfolgt. Um die Temperatur zu steigern, wurde im Windofen gearbeitet. Bei den einzelnen Versuchen dürfte sich die Temperatur zwischen 1200° und 1600° bewegt haben. Bei dem ersten Versuche, den ich im Windofen ausführte, wurden 20 g Calcium und 80 g Chlorkalium zur Einwirkung gebracht. Die äquivalenten Mengen wären 20 g Calcium und 75 g Chlorkalium. Es besteht also ein kleiner Überschuß von Metallchlorid. Erhitzt wurde 1 h auf Rotglut. Das entstandene Reaktionsprodukt bestand aus einer sehr weichen Metallmasse, die sich mit Wasser sehr heftig zersetzte, wobei der entstehende Wasserstoff verbrannte. Calciumhydroxyd schied sich dabei nur in kleinen Mengen aus. Auch durch die qualitative Analyse ließ sich verhältnismäßig nur sehr wenig Calcium nachweisen, demzufolge das Produkt fast aus reinem Kalium bestand. Die Metallmasse war aber nicht vollkommen homogen, sondern sie enthielt Chlor. Da von Chlorkalium oder Chlorcalcium dieser Chlorgehalt kaum herrühren kann, lag die Vermutung nahe, daß das Metall mit Subchlorid durchsetzt ist. Es gelang mir auch in der Tat, bei der Einwirkung von Calcium auf Chlorkalium einen Körper zu erhalten, den man als Subchlorid ansprechen kann. Verwendet man bei der Reaktion einen großen Überschuß von Chlorkalium, erhitzt man dann lange und bei sehr hoher Tempe-

ratur, so scheiden sich beim Erkalten auf der Oberfläche des Metalles schöne stahlblaue Kristalle aus, die größtenteils aus Kalium und Chlor bestehen, aber auch Spuren von Calcium enthalten. Durch sehr langsames Abkühlen kann man die Ausscheidung schöner Kristalle bedeutend begünstigen; so erhielt ich, nachdem ich das Erkalten im Kohlenfeuer selbst erfolgen ließ, was ungefähr einen Zeitraum von 10—12^{h} beanspruchte, große, ca. 5 mm lange prachtvolle Kristalle in Form von Säulen oder Pyramiden, die auch der quantitativen Analyse unterworfen wurden. Die Kristalle zersetzen sich, wenn sie an die Luft gebracht werden, sehr rasch unter Feuererscheinung. Zur quantitativen Untersuchung wurden deshalb die Kristalle sehr rasch aus der Bombe herausgebracht und in ein zum Teil mit Alkohol gefülltes bereitstehendes Becherglas geworfen und in dieser Lösung das Kalium und das Chlor bestimmt. Calcium war nicht vorhanden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

gefundenes	Kalium	0,0592 g,
„	Chlor	0,0189 „
%	K . . .	75,80 %,
„	Cl . . .	24,20 „
		100,00 %.

Für K_2Cl berechnen sich 68,72 % Kalium und 31,28 % Chlor; es liegen daher ziemlich große Abweichungen bei meinem analysierten Produkt vor und es kann über die Existenz von Kaliumsubchlorid ein definitiver Beweis nicht erbracht werden. Das Defizit an Chlor dürfte sich vielleicht dadurch erklären, daß beim Herausnehmen der Kristalle aus der Bombe von der Metallmasse Kalium in kleinen Mengen mitgerissen wurde.

Chlorkalium wird also wie Ghlornatrium von metallischem Calcium reduziert. Das freie Alkalimetall kann aber hier nicht erhalten werden. Die bei der Reaktion entstehende Metallmasse enthält immer etwas Calcium beigemengt. Der Abscheidung des Kaliums geht jedenfalls immer die Bildung des Subchlorids nebenher.

Reduktion von Chlorbaryum.

Die Versuche wurden wie bei Kalium im Windofen ausgeführt. Als Reaktionsgemisch wurden Calciumspäne und entwässertes Chlorbaryum im Überschuß verwendet. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß auf 120 g Chlorbaryum immer 16 g Calcium zur Einwirkung kamen. Die Reaktion lieferte immer eine harte Metallegierung, die auf der Schmelze saß. Durch einige Meißelhiebe sprang der Regulus leicht ab und konnte so bequem aus der Bombe

entfernt werden. Einige Versuche, bei denen verschieden lang erhitzt wurde, ergaben folgende Resultate.

Bei einem ersten Versuche wurde, nachdem Rotglut erreicht war, die Einwirkungsdauer auf 1^h ausgedehnt. Die Analyse des erhaltenen Produktes war folgende:

angewandtes Metall	0,2354 g,
gefundenes Ba	0,0377 „
„ Ca	0,1938 „
% Ba . . .	16,02 %,
„ Ca . . .	82,33 „
	98,35 %.

Die Baryumlegierung sowie die auch später zu beschreibende Strontiumlegierung oxydieren sehr schnell an der Luft, so daß bei der Wägung eine größere Sauerstoffaufnahme nicht zu vermeiden ist. Die gefundene Menge der Metalle wird deshalb immer eine geringere Zahl geben als die abgewogene. Die Abwägung unter Petroleum, welche ich bei allen meinen Analysen ausführte, hat aber auch große Fehler zur Folge, da sich die vor dem Wägen auf dem Metall gebildete Oxydschicht nicht entfernen läßt. Eine vollständig blanke Metallfläche verliert sofort ihren Glanz und wird in der allerkürzesten Zeit fast schwarz, so daß eine oxydfreie Legierung überhaupt nicht zur quantitativen Untersuchung gebracht werden kann.

Die Einwirkungsdauer wurde bei einem weiteren Versuch auf 2^h erhöht, was ein Steigen des Baryumgehaltes der Legierung zur Folge hatte. Die quantitative Untersuchung derselben ergab folgendes:

angewandtes Metall	0,2512 g,
gefundenes Ba	0,0579 „
„ Ca	0,1870 „
% Ba . . .	23,06 %,
„ Ca . . .	74,40 „
	97,46 %.

Eine weitere Steigerung des Baryumgehaltes wurde nach fast dreistündiger Einwirkung erhalten. Das Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

angewandtes Metall	0,2643 g,
gefundenes Ba	0,0705 „
„ Ca	0,1908 „
% Ba	26,67 %,
„ Ca . . .	72,19 „
	98,86 %.

Die Versuche ergaben also alle eine Baryumcalciumlegierung. Der Gehalt an Baryum ist von der Dauer der Reaktion abhängig, wobei auch die Temperatur eine Rolle spielt insofern, als durch eine längere Erhitzungsdauer auch die Temperatur höher wird. Die erhaltenen Legierungen sind hart und zähe, lassen sich aber mit dem Messer schneiden. Die Baryumlegierung zeigt eine sehr starke Reduktionsfähigkeit. Während metallisches Calcium Kaliumpermanganatlösung, wie schon erwähnt, erst nach längerem Stehen reduziert, erfolgt mit der Legierung die Reduktion fast momentan unter Ausscheidung eines grünen Niederschlages von Baryummanganat.

Reduktion von Chlorstrontium.

Bei der Reduktion von Chlorstrontium wurden dieselben Versuchsbedingungen eingehalten wie bei Chlorbaryum. Im Reaktionsgemisch befand sich wieder das Metallchlorid dem Calcium gegenüber im Überschuß. Die Reaktionsdauer war dieselbe wie bei den Versuchen mit Chlorbaryum. Der erste Versuch lieferte bei einstündigem Erhitzen des Gemisches von 20 g Calciummetall und 100 g Strontiumchlorid einen Metallregulus von folgender Zusammensetzung:

angewandtes Metall	0,2013 g,
gefundenes Sr	0,0430 „
„ Ca	0,1563 „
% Sr . . .	21,36 %,
„ Ca . . .	77,64 „
	99,00 %.

Ein zweistündiges Erhitzen auf starke Rotglut lieferte folgende Legierung:

angewandtes Metall	0,2741 g,
gefundenes Sr	0,0747 „
„ Ca	0,1963 „
% Sr . . .	27,25 %,
„ Ca . . .	71,61 „
	98,86 %.

Nach fast dreistündiger Einwirkungsdauer resultierte eine Legierung von noch höherem Strontiumgehalt. Die quantitative Analyse ergab folgende Zahlen:

angewandtes Metall	0,2412 g,
gefundenes Sr	0,0759 „
„ Ca	0,1625 „
% Sr . . .	31,47 %,
„ Ca . . .	67,37 „
	98,84 %.

Bei der Reduktion von Strontiumchlorid mit Calcium walten also ähnliche Verhältnisse wie bei der Reduktion des Chlorbaryums. Aus den angegebenen Zahlen ist aber ersichtlich, daß die Reaktion bei Strontiumchlorid bei gleicher Einwirkungsdauer in größerem Maßstabe erfolgt. Es dürfte daraus hervorgehen, daß das Baryum eine größere Verbrennungswärme als das Strontium hat.

Die Strontiumlegierung zersetzt sich, ebenso die Baryumlegierung, mit Wasser unter bedeutend heftigerer Reaktion als das metallische Calcium selbst. Ebenso ist die Reduktionswirkung der Kaliumpermanganatlösung gegenüber viel kräftiger als die des Calciums. Zur Ausführung der Analyse der Strontiumlegierungen wurden dieselben in Salpetersäure gelöst, die Nitrate vollkommen eingedampft, dann mit einer Mischung von Alkohol und Äther digeriert und das ungelöste Strontiumnitrat abfiltriert. Die Nitrate wurden dann in Sulfate übergeführt und als solche gewogen.

Herstellung der Alkalilegierungen.

Eine Natriumlegierung mit einem sehr geringen Gehalt an Calcium wurde schon bei der Reduktion von Chlornatrium mit Calcium erhalten. Zur Gewinnung einer höherprozentigen Legierung wurde Calcium und Natrium zusammengeschmolzen. Es geschah dies unter Luftabschluß in der eisernen Bombe. Verwendet wurden gleiche Mengen der beiden Metalle und zwar von jedem 20 g. Der entstandene Metallregulus zerfiel beim Herausmeißeln in zwei Schichten, die sich sehr leicht voneinander loslösten. Die obere Schicht bestand aus einer weichen silberweißen Metallmasse, die sich mit dem Messer sehr leicht schneiden ließ und mit Wasser stürmisch zersetzte. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß die obere Metallschicht zum größten Teil aus Natrium bestand, während Calcium in geringeren Mengen vorhanden war. Die untere dagegen enthielt einen größeren Prozentsatz Calcium und weniger Natrium, sie war deshalb auch härter als die natriumreichere Legierung. Beim Durchschneiden zeigte die calciumreiche untere Schicht auf der Schnittfläche helle Punkte, die von Natrium, das sich in dem Calcium aufgelöst und wieder abgeschieden hatte, herrührten. Ebenso sind die im Natrium aufgelösten Calciumteilchen sehr schön zu erkennen, wenn man die obere Schicht mit absolutem Alkohol behandelt. Das Natrium wird dabei weggelöst, während die unverändert gebliebenen Calciumteilchen als dunkle Punkte hervortreten.

Ist das Natrium vollständig entfernt, so resultiert das von Moissan beschriebene kristallisierte Calcium. Nach diesen Befunden wird eine homogene Calciumnatriumlegierung nicht existieren, sondern man wird es mit Metallmassen zu tun haben, bei denen das eine Metall im Schmelzfluß des anderen aufgelöst war und sich dann beim Erkalten ausgeschieden hat. Die quantitative Analyse der bei dem Versuche entstandenen Metallschichten ergab folgende Resultate:

I. Oberer Teil:

angewandtes Metall	0,1903 g,
gefundenes Ca	0,0435 „
„ Na	0,1449 „
% Ca . . .	22,85 %,
„ Na . . .	76,14 „
	98,99 %.

II. Unterer Teil:

angewandtes Metall	0,1276 g,
gefundenes Ca	0,1031 „
„ Na	0,0231 „
% Ca . . .	80,79 %,
„ Na . . .	18,10 „
	98,89 %.

Bei der Wiederholung des Versuches wurden wieder die gleichen Mengen Calcium und Natrium zusammengeschmolzen. Die Analyse der diesmal entstandenen Metallschichten ergab folgendes:

I. Oberer Teil:

angewandtes Metall	0,2271 g,
gefundenes Ca	0,0328 „
„ Na	0,1913 „
% Ca . . .	14,44 %,
„ Na . . .	84,24 „
	98,68 %.

II. Unterer Teil:

angewandtes Metall	0,1725 g,
gefundenes Ca	0,1420 „
„ Na	0,0295 „
% Ca . . .	82,31 %,
„ Na . . .	17,10 „
	99,41 %.

Calcium und Natrium geben also beim Zusammenschmelzen zwei Metallauflösungen. Einmal eine Auflösung von Calcium in Natrium und dann eine Auflösung von Natrium in Calcium. Die erstere bildet die obere, die letztere die untere Schicht der erhaltenen Metallmasse. Die Zusammensetzung der beiden Schichten deutet darauf hin, daß unter gleichen Verhältnissen das Lösungsvermögen der beiden Metalle ineinander, wenn man einmal Calcium und das andere Mal Natrium als Lösungsmittel ansieht, ungefähr dasselbe ist.

Dieselben Versuche wie mit Natrium wurden auch mit Kalium und Calcium ausgeführt. 20 g Kalium und 20 g Calcium wurden zusammengeschmolzen. Erhitzt wurde 1 ^{h} auf starker Rotglut. Die in der Bombe befindlichen Metallmassen hatten sich wieder in zwei Schichten geteilt. Homogene Metallauflösungen hatten sich aber nicht gebildet. Die oberste Schicht bestand aus einer weichen Metallmasse, die von sehr ungleichmäßiger Zusammensetzung war. An manchen Stellen hatte sie nämlich kleine Mengen von Calcium aufgenommen, während sie an anderen von demselben vollständig frei geblieben war. Von einer quantitativen Untersuchung wurde deshalb abgesehen. In der unteren Metallschicht, die hart war, konnte ich kein Kalium nachweisen. Sie bestand aus unverändertem Calcium. Bei der Behandlung der oberen Schicht, die etwas Calcium aufgenommen hatte, mit absolutem Alkohol konnte die Erscheinung wie bei der Calciumnatriumauflösung nicht wahrgenommen werden, da hier die Reaktion eine zu stürmische ist. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß das Lösungsvermögen von Kalium und Calcium ineinander bedeutend geringer ist als bei Natrium und Calcium.

Zur Herstellung von Calciumlegierungen, die sehr hart sind, wie dies hauptsächlich bei den Legierungen mit Magnesium, Aluminium, Zink usw. der Fall sein wird, eignet sich das bis jetzt beschriebene Darstellungsverfahren in der eisernen Bombe nicht, da die entstandenen Produkte dann nur äußerst schwer oder überhaupt nicht aus derselben entfernt werden können. Legierungen mit leicht schmelzbaren Metallen, wie z. B. Blei und Zinn, können erhalten werden, wenn man die betreffenden Metalle im Porzellantiegel einschmilzt und dann das Calcium in kleinen Stücken einträgt. Es ist dies Verfahren aber ein sehr unvollkommenes, da eine große Menge des eingetragenen Calciums teils durch Verbrennen, teils durch Silicidbildung verloren geht. Um das Verbrennen zu verhindern, wurde versucht, die beiden Metalle unter Cyannatrium, in welchem das Calcium untersinkt, zusammenzuschmelzen. Es

gelingt dies aber nicht, da das Calcium trotz mehrstündigem Erhitzen auf dem Gebläse unter dem Cyannatrium nicht schmelzflüssig wird, sondern nur in einen erweichten Zustand übergeht. Eine Reduktion des Cyannatriums konnte dabei nicht beobachtet werden.

Über die Einwirkung des Wasserstoffes auf eine Natriumlegierung.

Die beim Zusammenschmelzen von Natrium und Calcium erhaltene Metallauflösung von 82,31 % Ca und 17,10 % Na wurde der Einwirkung des Wasserstoffstromes unterworfen. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie schon bei der Herstellung des Hydrürs angegeben wurde. Die Legierung befand sich in Form von kleingeschnittenen Spänen in dem Kupferschiffchen. Die Bildung des Calciumhydrürs unter Feuererscheinung erfolgt, wie Moissan angibt, bei Rotglut. Für Natriumhydrür findet Moissan[1] die Bildungstemperatur von 340° und die Zersetzungstemperatur von 430°. Die oben angegebene Natriumlegierung reagiert bei langsamem Steigen der Temperatur schon bei 200° unter sehr heftiger Feuererscheinung. Zugleich entsteht dabei an der Glasröhre ein weißer Beschlag, der bei stärkerem Erhitzen vollständig schwarz wird. Bei Wiederholung des Versuches zeigte sich bei 200° wieder die angegebene Feuererscheinung und Beschlagbildung. Das Erhitzen wurde aber sofort unterbrochen und das Reaktionsprodukt im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Die Legierung selbst, die die Form von Spänen beibehalten hatte, war in eine schön blaugefärbte Substanz übergegangen. Beim Erhitzen im trockenen Reagensrohr verbrannte der Wasserstoff unter Explosionen. Enthalten waren Calcium und Natrium, letzteres aber in kleinen Mengen. Der weiße Beschlag, der sich mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung stürmisch zersetzte, bestand ebenfalls aus Calcium und Natrium. Es bilden sich also bei der Reaktion unter Feuererscheinung Calcium- und Natriumhydrür, die im Schiffchen zurückbleiben. Zugleich verdampft infolge der Reaktionstemperatur ein Teil des Natriums, der außerhalb des Schiffchens Hydrür bildet, welches sich dann in Form eines weißen Beschlages an der Glaswand absetzt. Bei einem weiteren Versuche wurde nun das Erhitzen nach der stattgefundenen Reaktion fortgesetzt und auf Rotglut bis 770° erhitzt, die Temperatur $^1/_2{}^h$ konstant gehalten und dann im Wasserstoffstrom erkalten

1) Bull. Soc. Chim. Paris 27. 1144—48.

lassen. Der weiße Beschlag wird nach kurzer Zeit vollständig schwarz unter Silicidbildung. Die im Schiffchen befindliche Substanz hatte ihre blaue Farbe beibehalten; die Reaktion ergab aber nur noch Calcium. Das Natrium war bei dieser Temperatur vollständig herausdestilliert. Beim Erhitzen im trocknen Reagensrohr lieferte der blaue Rückstand große Mengen von Wasserstoff. Der schwarze Beschlag entwickelt mit Säuren Siliciumwasserstoff und enthält Calcium und Natrium. Die sehr niedere Entzündungstemperatur der Legierung im Wasserstoffstrom wird wohl darauf zurückzuführen sein, daß sich die Metalle hier in sehr feiner Verteilung finden. Sie bieten dem darüber streichenden Gase eine große Oberfläche, was ein rasches Eintreten der Reaktion bewirkt.

Über die Einwirkung des Stickstoffes auf eine Natriumlegierung.

Dieselbe Legierung, deren Verhalten im Wasserstoffstrom soeben beschrieben wurde, setzte ich nun auch der Einwirkung des Stickstoffes aus. Ist hier die Temperatur auf 350° gestiegen, so tritt intensive Dunkelfärbung ein. Eine Vereinigung der Metalle mit Stickstoff unter Feuererscheinung konnte erst bei 450° wahrgenommen werden. Die Reaktion war nicht so heftig wie bei Wasserstoff, sondern es trat nur Erglühen der Späne ein und zwar so, daß ein Span nach dem andern reagierte. Zugleich mit dem Erglühen bildete sich wieder ein Beschlag, der eine schwarze Farbe besaß und aus Natrium, Calcium und Stickstoff bestand. Er entwickelte mit Wasser Ammoniak. Das im Schiffchen zurückbleibende Produkt besaß eine braune Farbe und zersetzte sich mit Wasser ebenfalls unter Ammoniakbildung.

Reduktion einiger anderer Verbindungen mit Calcium.

Reduktion von Kryolith.

Calciumspäne wurden mit gut getrocknetem Kryolith im Überschusse innig gemengt, in die eiserne Bombe gefüllt und im Windofen ca. 2^{h} auf Rotglut erhitzt. Das entstandene Aluminiummetall saß in Form einer großen Kugel in dem geschmolzenen Kryolith.

Weitere kleine Kügelchen befanden sich in der ganzen Schmelze verteilt. Calcium war in dem abgeschiedenen Metall nicht vorhanden. Die Analyse desselben ergab:

angewandte Substanz . . .	0,1138 g,
gefundenes Al	0,1136 „
% Al	99,82 %.

Reduktion von Calciumborat.

Moissan[1] gibt bei der Beschreibung der chemischen Eigenschaften des Calciums an, daß durch Reduktion von Borsäureanhydrid mit metallischem Calcium in allen Fällen immer nur Bor entsteht. Das Calciumborid selbst stellt er[2] dar, indem er ein inniges Gemenge von getrocknetem Calciumborat, reinem Aluminium und Zuckerkohle in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen erhitzt. Aus der kristallisierten homogenen Masse erhält er durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure und durch Entfernen der organischen Substanz mit Äther und Toluol ein Borid von der Formel $CaBo_6$ als ein glänzend schwarzes Pulver von großer Härte.

Gulmuyden[3] erhält ein Calciumborid durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen.

Bei meinen Versuchen führte ich die Reduktion des Calciumborates mit metallischem Calcium aus. Das Calcium wurde in einem kleinen Überschuß angewandt, so daß auf 1 Molekül Borat 5 Moleküle Calcium zur Einwirkung kamen. Das Gemisch bestand aus 16 g Borat und 25 g Calcium. Erhitzt wurde in der Bombe im Windofen auf möglichst hoher Temperatur. Das erhaltene Produkt, das zum größten Teil geschmolzen, an manchen Stellen aber nur gesintert war, war nicht homogen. Die Farbe des geschmolzenen Produktes war schwarz, während den gesinterten Partien eine braune Färbung zukam. Die pulverisierte Masse wurde zuerst mit Wasser behandelt, wobei starke Wasserstoffentwicklung, von dem überschüssigen Calcium herrührend, auftrat, und dann mit Essigsäure ausgezogen. Dabei tritt ein Farbenumschlag ein, indem der entstehende Schlamm vollständig braun wird. Mit Salzsäure kann nicht gearbeitet werden, da sich das entstandene Borid mit konzentrierter sowohl, als auch mit verdünnter Säure stetig, allerdings langsam, zersetzen wird. Bei zirka zwölfmaligem Kochen mit Salz-

1) Bull. Soc. Chim. (III) 21. 897—903.
2) Moissan u. Williams, Ann. Chim. Phys. [7] 9. 264.
3) C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1026—29.

säure trat immer noch unter Gasentwicklung Zersetzung ein, d. h. es konnte nach dem Abfiltrieren in der Lösung immer Calcium nachgewiesen werden. Mit Essigsäure dagegen zersetzt sich das Borid nicht. Nach dreimaligem Ausziehen erfolgte keine Gasentwicklung mehr und es verschwand auch die Calciumreaktion im Filtrat. Die bei der Behandlung mit Säure entweichenden Gase waren von höchst üblem Geruch, der auch dem isolierten Borid trotz sehr häufigen Auswaschens anhaften blieb. Er erinnerte sehr stark an den Geruch des Kautschuks. Das auf diese Weise erhaltene Borid bestand aus einem braunen Pulver, das sich, wie schon erwähnt, mit Salzsäure zersetzte. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge mit dem fünffachen Überschuß von kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschlossen. Es ist dabei nötig, daß der Tiegel bedeckt ist, da durch die in der Schmelze erfolgende Reaktion leicht Teilchen herausgeschleudert werden. Nach genügendem Glühen wurde die geschmolzene Masse, die vollständig weiß war, in Wasser gelöst. Der entstandene kohlensaure Kalk wurde abfiltriert, geglüht und das CaO gewogen. Im Filtrat wurde die Borsäure bestimmt, und zwar nach der Methode von Gooch. Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit so weit als möglich eingedampft, in einen Destillierkolben, der mit einem senkrecht stehenden Kühler verbunden war, gebracht und durch Destillation das Volumen der Flüssigkeit noch weiter verringert. Aus dem Alkaliborat wurde dann die Borsäure mit Salpetersäure frei gemacht. Es ist hierbei der Gebrauch von konzentrierter Säure zu empfehlen, da der ziemlich große Überschuß von kohlensaurem Natron zuerst neutralisiert werden muß und mit der Anwendung von verdünnter Säure eine zu starke Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens verbunden wäre, was tunlichst zu vermeiden ist, da sonst die Konzentrierung der Salzlösung durch Destillation Schwierigkeiten macht. Der Überschuß an Säure wurde nun in eine Vorlage, in der sich eine abgewogene Menge geglühten Ätzkalks befand, überdestilliert. Die Menge des Kalkes muß natürlich so gewählt werden, daß außer der Salpetersäure auch die Borsäure gebunden wird. Hat man nun so viel Flüssigkeit in die Vorlage überdestilliert, daß im Kolben infolge der zu starken Konzentration der Salzlösung eine weitere Destillation nicht mehr möglich ist, wird mit dem Übertreiben der Borsäure begonnen. Dies geschah, wie Gooch angibt, mit absolutem Methylalkohol, und zwar wurden zwölfmal je 10 ccm überdestilliert und dann zur Trockene verdampft. Bei den letzten vier Proben wurden immer 2 ccm Wasser zugefügt, um das Nitrat besser in Lösung zu erhalten. Die Vorlage wurde während der Destillation des Borsäuremethyl-

äthers gut gekühlt, um ein Entweichen desselben möglichst zu verhindern. Zu demselben Zwecke ließ man das Kühlrohr sehr tief in die Vorlage hineinragen, damit der einströmende Ester mit dem Kalk sofort in Berührung kam. Um die Borsäure vollständig an den Kalk zu binden, wurde dann das Destillat noch 1 h lang in der Vorlage am Rückflußkühler erhitzt. Der überschüssige Alkohol wurde dann abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und dann durch vorsichtiges Glühen das Nitrat zersetzt. Das resultierende Borat und Calciumoxyd wurde dann auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Resultate der ausgeführten Analysen waren folgende:

I.	Angewandte Substanz . . .	0,2510 g,
	gefundenes Ca	0,0861 „
	„ B_2O_3	0,5325 „
	„ Bor	0,1673 „
	% Ca . . .	34,30 %,
	„ B . . .	66,65 „
		100,95 %.
II.	Angewandte Substanz . . .	0,2155 g,
	gefundenes Ca	0,0731 „
	„ B_2O_3	0,4670 „
	„ Bor	0,1467 „
	% Ca . . .	33,92 %,
	„ B . . .	68,07 „
		101,99 %.

Diese Zahlen lassen nun auf ein Borid von der Formel CaB_7 schließen, aus welchem sich 34,19 % Ca und 65,81 % B berechnen lassen. Das von Moissan erhaltene Borid hat nun allerdings die Formel CaB_6, so daß die obige Formel, die schon aus rein chemischen Gründen nicht recht wahrscheinlich ist, nicht einer neuen chemischen Verbindung, sondern jedenfalls einem Gemenge aus dem von Moissan gefundenen Borid und amorphem Bor zukommt. Noch ein Wort wäre über die leichte Zersetzbarkeit und die hellere Farbe des vorliegenden Calciumborids im Vergleiche zu dem Moissanschen zu sagen. Das von Moissan erhaltene Borid stellt nämlich ein schwarzes kristallinisches Pulver von großer Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure dar, während das oben beschriebene ein hellbraunes Pulver bildet, das schon mit verdünnter Salzsäure, allerdings erst nach längerer Einwirkung, vollständig zersetzt wird. Diese Verschiedenheiten

könnten vermuten lassen, daß in dem hellbraunen Körper Moissansches CaB_6 nicht enthalten ist. Aber es ist bekannt, daß sehr feine Verteilung die Eigenschaften der Körper, wie Farbe, chemische Angreifbarkeit, weitgehend zu verändern vermag. In dem Moissanschen Borid haben wir es mit einem bei außerordentlich hoher Temperatur erzeugten Körper zu tun, von dem angenommen werden muß, daß er schmelzflüssig war, während das durch Reduktion von Calciumborat mit Calcium im Windofen entstandene Produkt bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur nicht zum Schmelzen kam und so in feinster Verteilung sich bildete.

Über Calciumblitzlicht.

Die Eigenschaft des Calciums, an der Luft mit helleuchtender Flamme zu verbrennen, brachte den Gedanken nahe, es ähnlich wie Magnesium als Blitzlicht bei photographischen Aufnahmen zu verwerten. Zu diesem Zwecke wurde vor allen Dingen festgestellt, wie sich das Calciumpulver verschiedenen Oxydationsmitteln gegenüber beim Abbrennen verhält. Es kamen hier hauptsächlich das hierzu am meisten verwendete Kaliumpermanganat und Mangansuperoxyd in Betracht. Äquivalente Mischungen von Calcium mit diesen beiden Sauerstoffverbindungen, so berechnet, daß dieselben bei der Oxydation des Calciums zu MnO reduziert werden, entzünden sich zu schwer und brennen auch zu langsam ab, um als Blitzpulver geeignet zu sein. Am vorteilhaftesten fand ich ein Gemisch aus äquivalenten Mengen Calcium- und Kaliumchlorat. Das Entzünden erfolgt hier bedeutend rascher, wie auch das Abbrennen selbst momentan vor sich geht. Zu Vergleichsaufnahmen zwischen Calcium- und Magnesiumblitzlicht wurden die Blitzpulver hergestellt, indem je 1 g Metall mit 1 g Kaliumchlorat gemischt wurde. Diese Gewichte entsprechen ungefähr den Äquivalentzahlen. Das Abbrennen wurde mit dem Bunsenbrenner bewerkstelligt. Das Entwickeln der Platten der Vergleichsaufnahmen geschah in demselben Entwickler gleich lange Zeit. Die hergestellten Positivs zeigten, daß zwischen der chemischen Wirksamkeit des Calcium- und Magnesiumblitzlichtes kein Unterschied vorhanden ist. Die beiden Aufnahmen waren immer von gleicher Schärfe. Dieselbe Wahrnehmung machten auch Senier und Clarke.[1] Was aber die Bilder selbst anbetrifft, so besteht doch ein Unterschied, und zwar zugunsten des Calciums. Es ist bekannt, daß hauptsächlich bei

1) Chem. News 1905. 91. 87.

Porträtaufnahmen das Magnesium insofern unangenehm wirkt, als die entstandenen allzu starken Reflexwirkungen den Augen einen starren, geisterhaften Ausdruck verleihen. Diese Eigenschaft fällt bei Calcium weg. Die Personen haben hier ihren weichen, natürlichen Gesichtsausdruck beibehalten. Auch besitzen die Bilder mit Calciumblitzlicht einen wärmeren Ton, da die Beleuchtungskontraste infolge der ganz schwachen Reflexwirkung nicht so schroff sind. Aufbewahren läßt sich das Calciumblitzlicht sehr leicht in geschlossenen Gefäßen, ohne daß die Calciumteilchen in dem Gemische oxydieren und so von ihrer Wirksamkeit einbüßen. Nach vierteljährigem Aufbewahren hatte das Metall vollständig seinen Glanz bewahrt und auch die Aufnahmen mit diesem Pulver waren von demselben Erfolg wie die mit frisch bereitetem Blitzlicht.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.